Lecomte 1858. (1858) 2

1858

Lecomte

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

NOUVEAU PROCÉDÉ

DE

DOSAGE DE L'URÉE

PAR L'HYPOCHLORITE DE SOUDE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

LE 28 AOUT 1858

PAR CH. LECONTE

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.



PARIS

IMPRIMERIE DE PILLET FILS AINÉ,

RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

1858

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Chatin, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie.	
Gaultier de Claubry.	Chimie.	
Lecanu.	Pharmacie.	
Chevallier	Pharmacie.	
Caventou.	Toxicologie.	
Guibourt.	Histoire naturelle des médicaments.	
Chatin.	Botanique.	
Valenciennes	Zoologie.	
J. Regnault.	Physique.	

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. E. Soubeiran.
Bouchardat.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Figuier, pour la chimie.
Robiquet, — la physique.
Reveil, — la toxicologie.
Lutz, — la pharmacie.
L. Soubeiran, — l'histoire naturelle.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A LA MEMOIRE

DE MA SOEUR

NOUVEAU PROCÉDÉ

DE

DOSAGE DE L'URÉE

PAR L'HYPOCHLORITE DE SOUDE



Ayant entrepris en 1849 des recherches sur le mode d'élimination de l'urée de l'organisme, il m'importait d'avoir à ma disposition un procédé non-seulement exact, mais encore assez rapide pour doser l'urée un certain nombre de fois dans la même journée.

La science possédait alors deux procédés d'analyse : dans l'un on dosait l'urée à l'état de liberté, dans l'autre à l'état d'azotate; force me fut d'abandonner ces moyens, car non-seulement ils ne donnent jamais la même quantité d'urée pour la même urine, et de plus il faut près d'une journée pour obtenir un résultat.

La transformation de l'urée en sulfate d'ammoniaque obtenue en chauffant l'urine, dans un tube scellé à la lampe, avec un excès d'acide sulfurique, ne saurait être appliquée que si l'urine ne renfermait pas d'ammoniaque ou des substances capables d'en produire sous l'influence de l'acide énergique dont on fait usage; de plus ce procédé exige, comme le précédent, un temps assez long pour être exécuté avec soin.

La même observation s'applique au procédé de Bunsen, dans lequel on dose l'urée en la chauffant à 120° dans un tube scellé avec une solution ammoniacale de chlorure de baryum et déduisant l'urée du poids de carbonate de baryte précipité.

Forcé d'interrompre le travail que j'avais commencé, par suite de l'insuffisance des procédés d'analyse conseillés par les auteurs, je résolus de faire tous mes efforts pour doter la physiologie et la pathologie de moyens d'analyse chimique assez

simples et assez prompts pour permettre de suivre pour ainsi dire pas à pas les modifications que subissent les différentes substances contenues dans l'organisme ou qui en sont éliminées.

C'est à l'exécution de ce programme que se rattachent le procédé rigoureux de détermination de l'acide phosphorique que j'ai publié il y a cinq ans, le procédé de dosage de l'urée qui fait l'objet de ce mémoire, la méthode que j'ai imaginée pour faire l'analyse du sang et dont je me suis servi constamment dans mes nombreuses recherehes sur ce liquide, le moyen de doser l'acide urique, etc.

Quelque aride que soit le programme que je me suis tracé, quelque modeste qu'en soient les résultats, convaincu des serviees qu'il peut rendre, je ferai tout mon possible pour en assurer l'exécution.

Abandonnant les procédés conseillés pour doscr l'urée, je tentai en 1849 de doser cette substance à l'aide du permanganate de potasse, qui depuis a reçu de si nombreuses applications; dès mes premiers essais il me fut facile de constater que l'urée pure en dissolution dans l'eau distillée ne déeolorait le permanganate ni à froid ni à chaud; cependant lorsqu'on traite l'urine par le même réactif, elle en déeolore une assez grande quantité, par suite de l'oxydation des matières organiques qu'elle renferme.

Le permanganate de potasse ne saurait donc servir à doser l'urée; mais, ainsi que je le développerai dans un autre mémoire, on peut avec avantage faire usage de ce réactif pour extraire facilement l'urée que l'urine renferme.

Je ne parlerai pas des essais nombreux que j'ai tentés soit pour doser l'urée à l'état de composés insolubles, soit pour isoler l'urée et la doser ainsi à l'état de liberté, ces tentatives ne m'ayant donné que des résultats négatifs ou auxquels il fallait eonsaerer un temps assez long; ces procédés ne présentent d'ailleurs aucun avantage sur l'emploi des moyens déjà adoptés dans la science.

Mon intention n'cst pas de faire ici la critique des procédés de dosage de l'urée au point de vue de leur exactitude; je me contenterai de constater que, malgré l'élégance du procédé proposé par M. Liebig, il ne m'a pas été possible d'obtenir de résultats constants; il en a toujours été de même dans les différentes expériences que j'ai fait faire par mes élèves; ces variations se sont produites nonseulement en opérant sur l'urine, mais encore dans les cas où l'on faisait usage d'urée pure, de telle sorte qu'on ne saurait faire usage de ce procédé sans courir le risque de commettre des erreurs qui, dans quelques cas, peuvent s'élever à plus de 50 p. 100 du poids de l'urée employée.

A quoi tiennent ces résultats si variables et si discordants? A des causes qui

elles-mêmes varient sans cesse; telles sont la quantité d'eau dans laquelle l'urée est dissoute, la présence du chlorure de sodium et la difficulté que l'on éprouve à déterminer le moment où toute l'urée a été précipitée.

De tous les procédés de dosage de l'urée, le procédé de M. Millon est celui qui m'a donné les meilleurs résultats; cependant, malgré des assertions contraires, les limites d'erreur de ce procédé varient entre 2 et 3 p. 100 du poids de l'urée sur laquelle on opère, et de plus il oblige à se servir d'un appareil dans lequel l'acide sulfurique et la potasse doivent être fréquemment renouvelés lorsqu'on fait de nombreuses analyses.

Dès l'année 1849 je communiquai le 6 novembre à la Société d'émulation, et vers le même temps à la Société de biologie, les premiers résultats obtenus à l'aide du procédé que je vais décrire, et depuis cette époque des modifications importantes ont rendu plus rigoureux et plus prompts les résultats des analyses.

Le principe sur lequel repose ma méthode consiste à oxyder l'urée à l'aide des hypochlorites, de manière à transformer tout son carbone en acide carbonique et à mettre l'azote en liberté. La réaction se représente de la manière suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 6\,(MO,ClO) = 6\,MCl + 2\,CO^2 + 4\,HO + 2\,Az.$$

Cette réaction commence à froid lorsque l'hypochlorite est convenablement concentré; mais elle devient plus énergique et surtout plus prompte à l'aide d'une douce chaleur; les gaz se dégagent alors avec une régularité parfaite pendant toute la durée de l'expérience, qui exige environ une demi-heure lorsqu'on opère sur 1 décigramme d'urée.

Plusieurs moyens se présentaient pour calculer le poids de l'urée d'après les données de l'analyse; je pouvais choisir comme moyen d'appréciation ou la quantité de chlore détruite pendant la réaction, ou mesurer le volume de l'acide carbonique et de l'azote, ou enfin recueillir l'acide carbonique dans la potasse et en prendre le poids, ou bien enfin recueillir l'azote pour le mesurer après avoir fixé l'acide carbonique.

Le premier et le dernier moyen étaient seuls exécutables, car lorsqu'on traite l'urée par une solution d'hypochlorite de chaux, il se forme après quelques instants de contact un précipité de carbonate de chaux provenant de la combinaison de la chaux libre que contient toujours l'hypochlorite avec l'acide carbonique provenant de l'oxydation de l'urée.

Lorsque au contraire on se sert d'hypochlorite de soude préparé comme je l'indiquerai plus loin, la liqueur ne se trouble point, et l'azote qui se dégage ne ren-

ferme pas d'acide carbonique, qui a été retenu en totalité à l'état de sesquicarbonate de soude.

L'expérience m'ayant démontré qu'il devenait impossible de doser l'urée par les hypochlorites en se basant sur la quantité d'acide carbonique formé, il ne me restait plus qu'à recueillir l'azote ou à tenir compte du chlore qui avait disparu pendant la réaction; je m'arrêtai d'abord à ce dernier moyen; deux essais chlorométriques me donnaient la quantité de chlore ayant servi à la transformation de l'urée; à l'aide du premier je déterminais le titre de mon hypochlorite, j'en mettais ensuite un volume déterminé avec des poids connus d'urée, et à l'aide du second essai je déterminais la quantité de chlore restant dans la liqueur : la différence entre les nombres du premier et du second essai donnait le chlore disparu.

Je n'entrerai pas dans le détail des expériences que j'ai faites à ce point de vue, il me suffira de dire que j'ai varié les conditions de la réaction soit en opérant à froid ou à chaud, avec un faible excès ou un grand excès d'hypochlorite, en employant des solutions faibles ou concentrées, enfin en prolongeant plus ou moins le contact, etc.

Voici du reste quelques expériences :

1re expérience, 0gr,10 d'urée..................	Chlore détruit, 489cc,67.
2e expérience, 0gr,10 d'urée..................	— 489cc,90.

Les deux nombres qui précèdent se confondent et m'avaient fait penser que ce dosage indirect pourrait rendre de bons services en raison de la grande quantité de chlore transformé pour un poids minime d'urée; malheureusement les expériences nombreuses que j'ai faites pour vérifier la valeur de cette méthode m'ont démontré que le volume du chlore transformé n'était pas en rapport constant avec la quantité d'urée, mais qu'il variait avec les différentes conditions de l'expérience, telles que la température, la durée du contact, la concentration de l'hypochlorite.

Cependant, pour des conditions identiques, les quantités de chlore transformées ont été sensiblement les mêmes, comme le montrent les deux expériences qui suivent :

1re expérience, 0gr,05	d'urée ont détruit	534cc,4	chlore.
2e expérience, 0gr,0478	—	536cc,4	—

On voit que dans ces deux expériences la quantité de chlore détruite est beaucoup plus considérable que dans les deux expériences qui précèdent, ce qui est dû à ce que l'hypochlorite étant plus étendu, et la chaux libre ne suffisant pas à

saturer tout l'acide carbonique, une portion de cet acide a dégagé de l'acide hypochloreux en s'unissant à sa base.

Dans ces essais la quantité de chlore transformé a toujours été infiniment supérieure à celle qu'indique le calcul; 0gr,10 d'urée en effet exigent théoriquement, pour se transformer en azote et acide carbonique, 115cc de chlore; or ce nombre diffère considérablement des nombres rapportés dans les expériences précédentes; il devenait donc évident que ce mode de dosage ainsi appliqué présentait trop d'incertitude pour avoir quelque valeur.

Je pensai qu'il serait peut-être plus facile d'obtenir des résultats exacts en mettant l'urée en présence du chlore naissant provenant de la réaction du chlorate de potasse sur l'acide chlorhydrique.

Voici comment j'opérai : je disposai un appareil semblable à celui dont on fait usage pour l'essai du bioxyde de manganèse, c'est-à-dire un ballon de 100cc, duquel partait un tube allant plonger au fond d'un ballon à long col de 75 centilitres environ de capacité et rempli presque complétement d'une solution de 10 grammes de potasse caustique; on plaça dans le petit ballon 1 gramme de chlorate de potasse avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant. On chauffa doucement, puis on porta à l'ébullition, que l'on maintint jusqu'à ce que la partie ascendante du tube offrît une température d'environ 50°. On retira alors le tube de la solution alcaline pour éviter l'absorption, puis après refroidissement on fit séparément l'essai chlorométrique de la liqueur acide restée dans le petit ballon et celui de la liqueur alcaline, en ayant soin, dans le dernier cas, d'aciduler fortement la solution arsénieuse; la liqueur acide ne contenait que 24cc de chlore, tandis que la solution potassique renfermait 467cc de chlore; donc 1 gramme de chlorate de potasse traité par l'acide chlorhydrique avait fourni 491 centimètres cubes de chlore.

On répéta une seconde fois l'expérience précédente en prenant toujours 1 gramme de chlorate, mais en y ajoutant cette fois 50cc d'acide chlorhydrique et 20cc d'eau, afin de se placer dans des circonstances analogues à celles que présenterait une analyse d'urine; l'opération fut conduite comme dans le cas précédent, le résultat fut identiquement le même, c'est-à-dire que j'obtins 491cc de chlore.

On fit une troisième expérience en employant les mêmes quantités de réactifs, seulement on ne mit dans la solution alcaline que 3 grammes de potasse caustique, afin de rendre l'essai chlorométrique plus facile, ce qui eut lieu en effet; cette expérience donna 490cc de chlore, nombre qui se confond avec les résultats précédents. Ainsi non-seulement le chlorate de potasse traité par l'acide chlorhy-

drique est une source abondante, mais encore une source constante de chlore, puisque 100 grammes de chlorate de potasse fourniraient 49 litres de chlore.

Ayant ainsi déterminé la valeur de mes réactifs, je fis une quatrième expérience en employant les mêmes quantités d'eau, d'acide et de chlorate que dans la troisième, seulement j'ajoutai 1 décigramme d'urée séchée à 100°; l'opération marcha avec régularité, les essais chlorométriques démontrèrent qu'il y avait 423^{cc} de chlore non détruit dans les liqueurs; donc il avait disparu 67^{cc} de chlore seulement, tandis que si l'action avait été complète il aurait dû en disparaître 115 centimètres cubes. Dans ces circonstances toute l'urée n'avait donc pas été détruite, en raison sans doute de la grande quantité d'acide chlorhydrique avec laquelle elle se trouvait en contact; quelques essais tentés depuis cette époque m'ont démontré la possibilité d'obtenir des résultats plus rigoureux en prolongeant le contact des substances et en chauffant très-lentement. Cependant il n'ont jamais atteint la précision que j'ai obtenue en recueillant l'azote.

Tout l'azote que l'urée renferme peut être mis en liberté lorsqu'on traite cette substance par une quantité convenable d'hypochlorite de soude; le gaz que l'on obtient ainsi est parfaitement pur; et bien qu'il présente l'odeur du chlore avec assez d'intensité, la potasse n'en diminue pas le volume, preuve évidente que l'azote ne renferme pas d'acide carbonique et que le chlore ne s'y trouve qu'en très-minime quantité; ce même azote agité avec la solution alcaline d'acide pyrogallique ne diminue pas de volume, ce qui aurait lieu s'il contenait du chlore.

Toutes ces études préliminaires étaient nécessaires pour arriver à connaître le mode d'action du chlore et des hypochlorites sur l'urée; j'aborde actuellement la description du procédé de dosage de l'urée que j'ai adopté pour mes analyses, en raison de son application facile et de sa rapide exécution.

Préparation de l'hypochlorite de soude. — Bien que la préparation de l'hypochlorite de soude soit très-facile, elle demande certaines précautions auxquelles il est indispensable de s'astreindre pour obtenir un réactif de bonne qualité.

On doit se servir d'eau qu'on aura fait bouillir pendant quelques instants dans un ballon, afin de chasser l'air qu'elle tient en dissolution; on la refroidit ensuite rapidement en plongeant le ballon qui la contient dans de l'eau froide que l'on renouvelle; de cette manière on évite la dissolution de l'air, qui aurait lieu si le refroidissement était lent.

L'hypochlorite de chaux doit être pulvérent, ce qui est un indice certain de bonne conservation, tandis qu'un hypochlorite grumelé ou en partie liquéfié a toujours subi une altération plus ou moins profonde par suite de son contact avec l'air.

On prend 100 grammes de l'hypochlorite préalablement choisi, on le délaye peu à peu avec l'eau, de manière à en employer environ un demi-litre; on laisse alors en contact pendant une demi-heure, afin de permettre à l'eau de dissoudre l'hypochlorite de chaux, que la chaux libre protége toujours contre son action; on jette alors sur un filtre, on passe de l'eau dans les vases, et à l'aide de cette eau on lave le résidu retenu sur le filtre; ces eaux de lavage mises de côté servent à dissoudre 200 grammes de carbonate de soude cristallisé et réduit en poudre fine, afin de rendre sa solution plus rapide; cette solution à froid est infiniment préférable à celle faite à chaud, car l'application d'une température même peu élevée suffit pour modifier l'hypochlorite, souvent d'une manière très-profonde, en le transformant en chlorate; la solution de carbonate de soude est ensuite ajoutée à la liqueur concentrée d'hypochlorite de chaux; il se forme un magma gélatineux qui se contracte en peu de temps et ne s'oppose en rien à la filtration de la liqueur; on lave le carbonate de chaux sur le filtre et on mêle les liqueurs de manière à en obtenir *deux litres;* le liquide est ensuite mis dans un flacon que l'on place dans l'obscurité.

Dans mes premières recherches j'employais des hypochlorites plus concentrés et ne faisais qu'un litre de liqueur avec les quantités de substances indiquées ci-dessus; les expériences faites avec ces liquides marchaient très-régulièrement lorsqu'on faisait usage d'une solution d'urée dans l'eau; mais quand on agissait sur l'urine ou même sur l'urine débarrassée des matières organiques par le sous-acétate de plomb et le sulfate de soude, l'action était tellement instantanée qu'il était souvent impossible de boucher l'appareil, quelque prompt que l'on fût, avant qu'il ne se fût dégagé une grande quantité de gaz, et cependant je prenais toujours la précaution de faire disparaître la réaction acide de l'urine avec un peu de potasse; avec la liqueur étendue l'action est encore très-énergique, mais avec un peu de promptitude on peut facilement éviter la perte de gaz.

L'expérience m'a démontré qu'au lieu de l'hypochlorite de soude on peut avec le même succès faire usage de l'hypochlorite de potasse du commerce nommé eau de Javel, marquant 1,8 à l'aréomètre, à la condition toutefois qu'elle soit récemment préparée; ce liquide, ordinairement coloré en rose par une petite quantité de bichlorure de manganèse, présente même un avantage sur l'hypochlorite incolore; car lorsque l'hypochlorite est en excès il conserve sa couleur rose, tandis que quand il est en quantité insuffisante il se décolore d'autant plus vite qu'il est en moindre quantité.

Il est une précaution à prendre lorsqu'on veut se servir d'eau de Javel, c'est de

remplir l'appareil de ce liquide, de le porter à l'ébullition et de recueillir le gaz qui s'en dégage; on en obtient ordinairement 2 centimètres cubes pour 150 centimètres cubes de liquide; si par hasard on devait faire usage d'un hypochlorite préparé depuis longtemps ou avec de l'eau non bouillie, il faudrait opérer de même, afin de retrancher de l'azote le volume du gaz fourni par le réactif.

Appareil. — L'appareil le plus convenable pour doser l'urée à l'aide de l'hypochlorite de soude consiste en une fiole à médecine de 150 centimètres cubes environ à laquelle on adapte, à l'aide d'un bouchon, un tube propre à recueillir les gaz d'un petit diamètre intérieur, la face inférieure du bouchon qui porte le tube est entaillée suivant deux plans inclinés, dont l'intersection a lieu sur un diamètre; cette disposition permet de chasser facilement l'air du col de la fiole lorsqu'on introduit le bouchon; l'extrémité libre du tube s'engage sous un tube gradué de 50 centimètres cubes, dont chaque centimètre cube est divisé en dixièmes.

Mode opératoire. — L'appareil étant préparé, l'opération est excessivement simple lorsqu'on opère sur de l'urée pure; on pèse 1 décigramme d'urée, par exemple, on l'introduit dans la fiole, on y ajoute 15 à 20 centimètres cubes d'eau distillée, puis on remplit rapidement la fiole avec l'hypochlorite presque jusqu'au sommet, de sorte qu'en enfonçant le bouchon il monte une petite colonne de liquide dans la partie verticale du tube; bientôt le gaz se dégage même à froid, pousse devant lui la colonne d'eau contenue dans le tube sans la diviser, en raison du petit diamètre de ce tube, et l'on ne place l'éprouvette graduée que quand tout l'air situé en avant de la colonne de liquide a été chassé; la fiole à médccine est placée dans un bain-marie froid dont on élève peu à peu la température; il faut environ vingt minutes pour que l'opération soit terminée, ce que l'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus de gaz dans l'éprouvette, malgré l'ébullition du bain-marie; alors on enlève ce dernier, on chauffe directement la fiole et l'on maintient à l'ébullition le liquide qu'elle renferme jusqu'à ce que la vapeur, en venant se condenser dans l'eau où plonge le tube gradué, fasse entendre un bruit *sec*, ce qui indique que la vapeur ne contient plus de gaz; si en ce moment on éteint la lampe, bientôt la vapeur de l'appareil se condensant, l'eau y rentre avec bruit, et le remplissant tout entier, démontre que tout le gaz a été chassé dans le tube gradué; aucune de ces opérations ne présente de danger, car sur plus de cent expériences que j'ai faites de cette manière il ne m'est pas arrivé un seul accident.

L'emploi du bain-marie n'est point indispensable, il a seulement pour but de

retarder l'ébullition du liquide contenu dans la fiole; sans cette précaution toute l'urée ne serait pas détruite, et l'expérience serait entachée d'erreur. On peut donc obtenir des résultats tout aussi rigoureux en chauffant directement la fiole avec une lampe, pourvu que l'on opère lentement.

On peut toujours connaître si toute l'urée a été détruite et si par conséquent les résultats sont exacts; il suffit d'enlever la moitié du liquide que renferme la fiole lorsque l'expérience est terminée et de la remplir de nouveau avec de l'hypochlorite, puis de chauffer; s'il est resté de l'urée, il se dégage de nouveau du gaz, que l'on recueille dans un autre tube gradué; si au contraire il ne se dégage rien, l'expérience est bonne.

Dans le cas où l'on emploierait l'eau de Javel colorée, la persistance de la coloration rose est un indice certain qu'il y a eu excès d'hypochlorite.

Le gaz étant recueilli sur l'eau, on plonge le tube gradué dans une éprouvette remplie d'eau froide afin de refroidir le gaz; on note la température de l'eau après avoir lu le volume du gaz et on prend la pression barométrique.

On n'obtiendrait aucun avantage en cherchant à recueillir le gaz sur le mercure, car la petite quantité de liquide entraînée obligerait toujours à faire les corrections relatives à la vapeur d'eau, et le mercure serait attaqué par la petite quantité de chlore et d'hypochlorite entraînée.

Il faut avoir soin d'employer un tube gradué d'un quart au moins plus grand que le volume du gaz que l'on doit obtenir, afin de n'en pas perdre par suite de la dilatation qu'il éprouve dans les derniers moments de l'opération.

Lorsqu'au lieu d'opérer sur de l'urée pure on a à traiter de l'urine, on prend 20 grammes de ce liquide, on y ajoute 3 grammes d'extrait de Saturne, on porte à l'ébullition et on jette sur un petit filtre sans pli placé au-dessus d'une petite fiole; on lave trois fois le filtre et le précipité avec un peu d'eau distillée, puis on ajoute au liquide filtré 3 grammes de carbonate de soude et l'on fait bouillir de nouveau; on filtre une seconde fois à travers un filtre sans pli et on lave encore le filtre trois fois avec une petite quantité d'eau distillée; on mesure les liqueurs claires qu'on a dû mêler avec soin, et on en place la moitié dans l'appareil pour la traiter comme nous l'avons dit pour l'urée; cette moitié représente 10 grammes d'urine. Il est bon d'ajouter à l'urine purifiée quelques gouttes de solution de potasse, afin de retarder l'action de l'hypochlorite; malgré cette précaution il faut remplir la fiole et y adapter le tube avec la plus grande rapidité possible, car l'action de l'hypochlorite sur l'urée de l'urine est tellement instantanée que sans cette précaution on perdrait une partie du gaz et l'expérience serait à recom-

mencer, surtout si on faisait usage d'un hypochlorite plus concentré que celui dont nous avons donné la préparation.

L'hypochlorite agit sur l'urine non purifiée avec une rapidité remarquable.

Cette différence d'action de l'hypochlorite sur l'urée naturelle ou artificielle et celle qu'il exerce sur l'urine, semble indiquer que ce liquide renferme des substances azotées plus facilement attaquables que l'urée elle-même.

Dans la purification de l'urine je donne toujours la préférence au carbonate de soude sur le sulfate; car ce dernier sel laisse constamment dans la liqueur une quantité notable d'oxyde de plomb non précipité, tandis que le carbonate de soude n'en laisse que des traces insignifiantes, et l'hydrogène sulfuré colore à peine la liqueur; s'il restait dans la liqueur du plomb sous une forme quelconque, l'hypochlorite le ferait passer à l'état de bioxyde.

Dosage de l'urée par l'azote. — Pour vérifier la valeur de mon procédé, j'ai fait des expériences nombreuses dont je vais actuellement donner quelques résultats.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

On traite par l'hypochlorite $0^{gr},06$ d'urée artificielle :

Azote obtenu	22^{cc}
Température	18°
Pression barométrique	$759^{mm},75$
Force élastique de la vapeur d'eau	15,35
Azote corrigé	$20^{cc},44$
Urée trouvée	$0^{gr},0601$

D'après la théorie, $0^{gr},100$ d'urée devraient donner 37 centimètres cubes d'azote; dans mes expériences je n'ai jamais pu obtenir que 34 centimètres cubes de ce gaz; mais ce nombre a toujours été constant, de sorte que je puis l'employer pour calculer le poids de l'urée.

Cette différence entre la théorie et la pratique tiendrait-elle à ce qu'une petite quantité d'azote passerait à l'état d'acide azotique ou à toute autre cause? C'est ce que des recherches que j'ai entreprises nous apprendront bientôt.

Donc en divisant $20^{cc},44$ par 0,34, on aura l'urée donnée par l'analyse

$$x = \frac{20,44}{0,34} = 0^{gr},0601 \text{ d'urée.}$$

Différence entre l'urée employée et l'urée donnée par l'expérience, 1 dixmilli

gramme en plus, soit 18 dix millièmes du poids de l'urée, précision que l'on atteint rarement dans les analyses les plus rigoureuses.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,0575
Azote	22cc,25
t =	24°
H =	755,15
f =	22,21
Azote corrigé	19,71
Urée trouvée	0gr,0579

Différence entre l'urée employée et l'urée trouvée, 4 dixmilligrammes en plus, soit 7 millièmes.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,050
Azote	18cc,4
t =	15°
H =	755,15
f =	12,67
Azote corrigé	16cc,86
Urée trouvée	0gr,0502

Différence entre l'urée employée et l'urée trouvée, 2 dixmilligrammes, soit 4 millièmes.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,050
Azote	18cc,3
t =	15°
H =	755,15
f =	12,67
Azote corrigé	17cc,09
Urée trouvée	0gr,0502

Différence entre l'urée employée et l'urée trouvée, 2 dixmilligrammes en plus, soit 4 millièmes.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE.

Dans cette expérience seulement on a fait usage d'eau de Javel.

Urée	0gr,100
Azote	38cc,25

t =	18°
H =	757,75
f =	15,35
Azote corrigé	34cc,94
Urée trouvée	0gr,0993

La différence entre l'urée employée et l'urée trouvée est de 7 dixmilligrammes, soit 7 millièmes.

SIXIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,100
Azote	36cc,2
t =	16°,2
H =	763,4
f =	13,52
Azote corrigé	34cc,17
Urée trouvée	0gr,1005

La différence entre l'urée employée et l'urée trouvée est de 5 dixmilligrammes en plus, soit 5 millièmes.

SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,100
Azote	37cc
t =	18°,4
H =	757,2
f =	15,35
Azote corrigé	33cc,38
Uréc trouvée	0gr,0981

La différence entre l'urée employée et l'urée trouvée est de 19 dixmilligrammes, soit 19 millièmes.

HUITIÈME EXPÉRIENCE.

Urée	0gr,100
Azote	36cc
t =	22°
H =	761
f =	0 (gaz sec)
Azote corrigé	33cc,76
Urée trouvée	0gr,0993

La différence entre l'urée employée et l'urée trouvée est de 7 dixmilligrammes en moins, soit 7 millièmes.

NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

Urée................................	0gr,115
Azote................................	42cc,2
t =................................	17°
H =................................	761
f =................................	14,41
Azote corrigé........................	39cc,28
Urée trouvée........................	0gr,1155

La différence entre l'urée employée et l'urée trouvée est de 5 dixmilligrammes en plus, soit 4 millièmes.

Dans les cinq expériences qui suivent j'ai voulu constater si avec l'urine les résultats étaient aussi rigoureux qu'avec les solutions d'urée; j'ai donc dans un cas fait trois analyses sur la même urine; dans les deux premières j'ai employé la même quantité d'urine, dans la troisième j'ai employé à dessein une quantité différente, et cependant dans ces trois analyses les nombres se confondent.

Dans les deux dernières analyses j'ai voulu connaître l'influence que pouvait avoir sur les résultats la présence des autres matières azotées contenues dans l'urine; bien que cette influence ne soit pas très-considérable, il importait cependant de ne pas la négliger, comme on pourra s'en convaincre en comparant les nombres ci-dessous.

Mon procédé permettra donc de doser non-seulement l'urée, mais encore de déterminer l'augmentation ou la diminution relative des matières azotées que l'urine renferme.

DIXIÈME EXPÉRIENCE.

10cc d'urine de la journée ont donné :

Azote................................	36cc,2
t =................................	16°
H =................................	757,75
f =................................	13,52
Azote corrigé........................	33,49
Urée trouvée........................	0gr,0985
Urée pour 1000cc d'urine..............	9gr,85

ONZIÈME EXPÉRIENCE.

10cc de l'urine précédente ont donné :

Azote................................	37cc,25
t =................................	16°

H =	757,75
f =	13,52
Azote corrigé	33,45
Urée trouvée	0gr,0984
Urée pour 1000cc d'urine	9gr,84

DOUZIÈME EXPÉRIENCE.

12cc,25 de l'urine précédente ont donné :

Azote	44cc,4
t =	16°
H =	757,75
f =	13,52
Azote corrigé	41,07
Urée trouvée	0gr,1207
Urée pour 1000cc d'urine	9gr,8

TREIZIÈME EXPÉRIENCE.

10cc d'une autre urine ont donné :

Azote	39 ,8
t =	20°,6
H =	764,7
f =	17,4
Azote corrigé	32,38
Urée trouvée	0gr,0952
Urée pour 1000cc d'urine	9gr,52

QUATORZIÈME EXPÉRIENCE.

10cc de l'urine précédente, préalablement purifiée par le sous-acétate de plomb, ont donné :

Azote	37cc,6
t =	20°,6
H =	764,7
f =	17,4
Azote corrigé	30cc,61
Urée trouvée	0gr,090
Urée pour 1000cc d'urine	9gr,0

La différence entre les nombres 9gr,52 et 9gr,00 représente donc le poids des matières azotées autres que l'urée contenues dans l'urine, et calculé d'après cette hypothèse qu'elles contiendraient autant d'azote que l'urée; évidemment cette hypothèse n'est point démontrée, certainement même elle est erronée, et pour tirer de ces deux dernières analyses leurs résultats les plus immédiats, je dirai

que dans 1000cc de l'urine précédente l'azote de l'urée est à celui des autres matières azotées :: 3238 : 177, ou :: 1000 : 54,6.

Enfin, pour démontrer l'exactitude du procédé que je propose, je rapprocherai les nombres que j'ai obtenus sur l'urine de ceux que M. N. Gallois a obtenus à l'aide du procédé de M. Millon et que j'extrais de sa thèse si intéressante, intitulée : *Essai physiologique sur l'urée et les urates;* il ne s'agit pas, d'après ces nombres, de comparer la richesse de l'urine en urée, mais seulement la différence que donnent entre elles deux expériences consécutives faites sur la même urine.

Expériences faites par le procédé de M. Millon, *loc. cit.*, pages 20 et 21.

1000cc d'urine ont donné :

	1re expérience.	2e expérience.	différence.
Urée............	13,162	14,049	0,113
—	14,186	14,731	0,545

Expériences faites par mon procédé.

1000cc d'urine ont donné :

	1re expér.	2e expér.	3e expér.	différence.
Urée............	9,85	9,84	9,85	0,01

On voit d'après ces rapprochements que dans les experiences faites par le procédé de M. Millon, l'erreur par rapport à 100 parties d'urine peut varier de 0,8 à 3,8, tandis que dans les trois analyses faites par mon procédé l'erreur n'a été que de 0,01 p. 100 d'urée, soit 1 dixmillième.

On voit en résumé que mon procédé de dosage de l'urée par l'hypochlorite de soude présente, outre son application facile, une sensibilité qui sera toujours une garantie d'exactitude pour les recherches dans lesquelles on aura à déterminer les oscillations que peut offrir l'urée de l'urine dans une foule de conditions physiologiques et pathologiques.

Voici du reste la formule à l'aide de laquelle s'effectuent les calculs :

$$V^o = V. \frac{1}{1 + 0{,}003665 \times t} \times \frac{H - f}{760}$$

dans laquelle

V^o = le volume cherché
V = — trouvé
t = la température
H = la pression
f = la tension de la vapeur
0,003665 représente le coefficient de dilatation des gaz.
0,760 représente la pression normale.

Pour simplifier les calculs et éviter la perte de temps que causerait une recherche dans les ouvrages spéciaux, j'ai cru devoir joindre à ce mémoire le tableau suivant des tensions de la vapeur d'eau de 0° à + 30°.

Température en degrés centigrades.	Tension en millimètres.	Température en degrés centigrades.	Tension en millimètres.
0	4,525	16	13,519
1	4,867	17	14,409
2	5,231	18	15,351
3	5,619	19	16,345
4	6,032	20	17,396
5	6,471	21	18,505
6	6,939	22	19,675
7	7,436	23	20,909
8	7,964	24	22,211
9	8,525	25	23,582
10	9,126	26	25,026
11	9,751	27	26,547
12	10,421	28	28,148
13	11,130	29	29,832
14	11,882	30	31,602
15	12,677		

Vu bon à imprimer,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

